

10/526394

Rec'd PCT 02 MAR 2005

PCT/JP 03/11386

05.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-260500
[ST. 10/C]: [JP2002-260500]

出 願 人
Applicant(s): 学校法人東京薬科大学

REC'D 23 OCT 2003

WIPO PCT

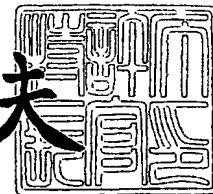
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3083192

【書類名】 特許願
【整理番号】 NP02368-NT
【提出日】 平成14年 9月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B82B 1/00
B82B 3/00
【発明の名称】 機能性分子含有ナノチャンネル構造体とその薄膜
【請求項の数】 7
【発明者】
【住所又は居所】 東京都立川市錦町 5-8-23
グレースフルリヴェレット 101
【氏名】 内田 達也
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県浦和市南本町 1-8-5-905
【氏名】 藤原 祺多夫
【特許出願人】
【識別番号】 592068200
【氏名又は名称】 学校法人東京薬科大学
【代理人】
【識別番号】 100093230
【弁理士】
【氏名又は名称】 西澤 利夫
【電話番号】 03-5454-7191
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009911
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 機能性分子含有ナノチャンネル構造体とその薄膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体において、機能性分子がナノチャンネル内に含有されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体。

【請求項 2】 酸化物層は、珪素酸化物を主として構成されていることを特徴とする請求項 1 の機能性分子含有ナノチャンネル構造体。

【請求項 3】 機能性分子はキレート分子であることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかのナノチャンネル構造体が固体基板上に膜状に配設されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜。

【請求項 5】 ナノチャンネル構造体が固体基板上に三次元で多層堆積されていることを特徴とする請求項 4 の機能性分子含有ナノチャンネル薄膜。

【請求項 6】 酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤含有の酸性アルコール水溶液を加熱して酸化物層が界面活性剤ミセルを内包するナノチャンネル体を生成させ、次いでこのナノチャンネル体内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 の方法において、固体基板上で加熱してその表面にナノチャンネル体を生成させ、次いでナノチャンネル内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、機能性分子含有ナノチャンネル構造体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、生化学分析、微量成分分析等のための分析チップ（デバイス）やセンサー、あるいはマイクロリアクター等として、医学、衛生、産業、農業、さらには環境評価等の広範囲な領域におい

て有用な、機能性分子をナノメートルサイズの細孔（ナノチャンネル）内に含有させた新しい機能性の構造体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ナノメートルサイズの細孔に注目して、この細孔（メソポーラス）物質を作製することが検討されてきている。これらの従来の検討では、アルコキシシラン化合物の加水分解を界面活性剤の存在下に行うことで、界面活性剤を鑄型として細孔をもつ物質を形成している。たとえば、従来の技術としては、マイカ基板上へのメソポーラス物質の作製（文献1）や溶媒の蒸発によるメソポーラス薄膜の作製（文献2）、メソポーラス薄膜のパターニングとシランカップリング剤による機能化（文献3）等が報告されている。

【0003】

【文献1】 Hong Yang, et al., Nature, vol. 379, 22 Feb. 1996, p. 703-705

【文献2】 Yun feng Lu, et al., Nature, vol. 389, 25 Sep. 1997, p. 364-368

【文献3】 Hongyou Fan, et al., Nature, vol. 405, 4May 2000, p. 56-60

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、たとえば以上のような検討にもかかわらず、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質、その薄膜についての機能性材料としての技術的展開は、pHセンサーとしての応用等について示唆されているものの、ほとんど進展していないのが実情である。

【0005】

その理由の一つとしては、従来の技術においては、細孔形成のための鑄型として界面活性剤を使用しているが、この界面活性剤は焼成によって除去されており、界面活性剤による疎水場については着目されていないことがある。機能性材料としての展開のためには、この疎水場はもっと注目されてよい。

【0006】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであって、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作製過程に用いられて

いた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、機能性材料としての展開を可能にする新しい技術的手段を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体において、機能性分子がナノチャンネル内に含有されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体を提供する。

【0008】

また、第2には、酸化物層は、珪素酸化物を主として構成されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体を、第3には、機能性分子はキレート分子であることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体を、第4には、以上いずれかのナノチャンネル構造体が固体基板上に膜状に配設されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜を、第5には、ナノチャンネル構造体が固体基板上に三次元で多層堆積されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜を提供する。

【0009】

そして、この出願の発明は、第6には、酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤含有の酸性アルコール水溶液を加熱して酸化物層が界面活性剤ミセルを内包するナノチャンネル体を生成させ、次いでこのナノチャンネル体内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体の製造方法を提供し、第7には、固体基板上で加熱してその表面にナノチャンネル体を生成させ、次いでナノチャンネル内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】

なによりも特徴的なことは、この出願の発明においては、ナノチャンネル構造体として、酸化物層が界面活性剤ミセルを内包してナノチャンネル内を疎水的な場として保持していることであり、また、この疎水的な場に各種の機能性分子が含有されていることである。このような特異な構造可能とするナノチャンネル構造体は、後述の実施例においてもシリカ層の場合として模式的に示しているように、たとえば図2の構成として考慮されるものである。

【0012】

このナノチャンネル構造体は、この出願の発明においては、前記のとおり、酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤含有の酸性アルコール溶液を加熱して酸化物層が界面活性剤ミセルを内包するようにして作製することができる。

【0013】

この場合の酸化物形成性アルコキシド化合物としては、ナノチャンネル構造体の酸化物層を形成するものであれば各種のものであってよい。たとえば代表的には、珪素酸化物層を形成するものとして珪素アルコキシド化合物が挙げられるが、この他にも、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、希土類元素等の各種のもののアルコキシドを考慮することができる。

【0014】

これらのアルコキシド化合物とともに使用される界面活性剤については各種のものが考慮されてよく、たとえば代表的なものとしてはイオン性界面活性剤としての第四級アンモニウム塩型の界面活性剤で挙げられる。また、スルホン酸型のものも挙げられる。ポリエーテル型ノニオン型界面活性剤であってもよい。ただ、なかでも好適なものの一つは、カチオン性の第四級アンモニウム塩型のものである。

【0015】

アルコキシド化合物と界面活性剤との使用割合については、その両者の種類等によって相違し、特に限定的ではないが、一般的には、アルコキシド化合物に対する界面活性剤のモル比として、0.01~0.5を目安とすることができる。

【0016】

アルコキシド化合物と界面活性剤は酸性の水溶液中で混合し、加熱する。この

際の加熱温度については、還流温度までとすることができる。酸性条件とするために、塩酸や硫酸、あるいは有機酸を混合することができる。また、水溶液中には、低沸点のエタノール、プロパノール、メタノール等のアルコールを共存させるのが好ましい。

【0017】

加熱後にこの出願の発明におけるナノチャンネル構造体が生成されるが、この際には、加熱溶液を固体基板上に展開するか、固体基板上で前記の溶液を加熱してもよい。こうすることによって、図2に模式的に示したようなナノチャンネル構造体の薄状物が得られることになる。これは薄膜と呼ぶことができる。もちろん、固体基板は各種のものであってもよい。マイカ・アルミナ等のセラミックス基板でもよいし、金属や有機高分子の基板であってもよい。

【0018】

固体基板を用いる場合であっても、あるいはこれを用いない場合において、ナノチャンネル構造体は、ナノ粒子状の超微粒子とすることもできる。

【0019】

たとえば以上のようなプロセスによって作製することのできる界面活性剤ミセルを酸化物層に内包しているナノチャンネル構造体については、次に、そのミセル内に、つまりナノチャンネル内に機能性分子を含浸させることができる。この含浸は、機能性分子の溶液を用いることによって簡便に行うことができる。

【0020】

もちろん、機能性分子は各種のものであってよい。たとえば発光性分子、キレート性分子、生反応性分子等の各種のものが考慮される。また、DNA、タンパク質、酵素等の高分子や生物物質であってもよい。機能性分子の種類やその用途に応じて、この出願の発明による機能性分子含有ナノチャンネル構造体はこれまでに知られていない有用材料を提供することになる。

【0021】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく発明の実施の形態について説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【0022】

【実施例】

以下の手順に従って、

界面活性分子集合体（ミセル）を鋳型として、ナノメートルサイズの細孔（ナノチャンネル）構造を有するシリカー界面活性剤複合体薄膜を作製した。また、ナノチャンネル内のミセルによる疎水環境を利用し、各種機能性分子を水溶液中からナノチャンネル内に捕集した。これによって薄膜に新たな機能を容易に付与することを可能とした。

1. 薄膜の作製**<薄膜作製用溶液の調製>**

・溶液の組成（モル比）を次のとおりとした。

【0023】

TEOS:EtOH:H₂O:HCl:CTAB=1:8.8:5.0:0.004:0.075

CTAB:セチルトリメチルアンモニウムブロミド

TEOS:オルトけい酸テトラエチル

- ① EtOH 9.7 mL, TEOS 12.3 mL, 2.78×10^{-3} M HCl 1 mLを混合し60℃で90分還流した。

【0024】

- ② 還流後の溶液にEtOH 18.4 mL, CTAB 1.519 g, 5.48×10^{-2} M HCl 4 mLを加えて30分攪拌した。

<薄膜の作製>

- ① 前記調製により得られた薄膜溶液350 μ Lを、洗浄、乾燥したガラス基板上へ滴下し、
- ② 回転塗布（spin-coat 法）（4000 rpm, 30 sec）した。

<薄膜の乾燥>

spin-coat した後、常温で1時間乾燥した。

<アルカリ処理>（薄膜にふくまれているHClの中和）

・使用するアルカリ緩衝液（NH₄Cl-NH₃）

0.1 M NH₄Cl と 0.1 M NH₃ aq を混合（約pH 10）

- ① 乾燥させた薄膜をアルカリ緩衝液へ20分浸漬した。

【0025】

- ② アルカリ緩衝液をミリQで置換しながらすすぎ、ミリQに20分浸漬した。

2. 薄膜のキャラクタリゼーション

< X線回折 >

前記プロセスにより得られた薄膜について、図1には、そのX線回折の結果を示した。 $2\theta = 2.450$ に明確なピークがみられ、ナノメートルオーダーの周期構造が薄膜内に形成されたことがわかる。ナノチャンネルが図2に示すようなハニカム構造をとっているものと仮定すると、この 2θ 値から隣接したチャンネル間の距離は 4.15 nm と算出される。シリカ壁の厚みを 1 nm とすると、チャンネルの孔径はおよそ 3 nm 程度であると推定できる。またX線回折と示差走査熱量の同時測定により、 300°C まで界面活性分子がチャンネル内に存在し、ミクロな秩序構造に顕著な変化がないことを確認した。

< 膜厚 >

エリプソメトリー及び原子間力顕微鏡により段差測定によって得られた膜厚はほぼ同一であり、およそ 390 nm であった。次に、薄膜作製用溶液をエタノールで希釈し、膜厚の制御を試みた。図3は、薄膜作製用溶液におけるTEOSのモル分率に対して、膜厚をプロットしたものである。膜厚はTEOSの含有量にほぼ比例していることが明らかとなった。

3. 分子捕集特性

< ピレン >

蛍光性機能分子として知られるピレン（図4）のナノチャンネルへの捕集を試みた。濃度の異なるピレン水溶液を用意し、薄膜を20分間浸漬した。風乾後、薄膜からの蛍光を蛍光光度計で測定した。その結果を図5および図6に示す。水溶液におけるピレン濃度が 0.1 , 0.5 , 1.0 , $2.0\text{ }\mu\text{M}$ と増加するのに従って蛍光強度も増大することがわかる。また、図7に示すように、ナノチャンネル内に捕集されたピレンの蛍光スペクトルは、クロロホルム溶液中の蛍光スペクトルとよく一致し、水溶液中やガラス表面に吸着したもののスペクトルとは明

らかに異なる。一般に、ピレンの蛍光スペクトルにおける振動構造は、分子近傍の極性環境を鋭敏に反映する。このことから、ピレンはガラス表面に吸着したものではなく、チャンネル内に捕集されていることがわかる。また、ナノチャンネル内の疎水環境クロロホルム溶媒と同程度であり、チャンネル内ミセルーピレンの疎水性相互作用によって膜内に捕集されたものと判断される。

<8-キノリノール-5-スルホン酸>

金属イオンを蛍光検出するための蛍光性キレート分子としてよく知られる8-キノリノール-5-スルホン酸(図8、以下Qsとする)のナノチャンネルへの捕集を試みた。濃度の異なる水溶液を用意し、薄膜を20分間浸漬した。風乾後、薄膜からの蛍光を蛍光光度計で測定した。その結果を図9および図10に示す。薄膜に捕集されたQsからの発光は浸漬溶液におけるQs濃度とともに増加しており、50 μ M程度で飽和に達していることがわかる。この結果は、分子内に極性の高い官能基があっても、分子内の疎水的な部分によってナノチャンネル内の疎水環境に捕集されることを示しており、様々な機能性有機分子をナノ空間内に捕捉、集積することが可能であることが実証された。

【0026】

【発明の効果】

この出願の発明によって、以上詳しく説明したとおり、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作製過程に用いられていた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、機能性材料としての展開を可能にする新しい技術的手段が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例におけるナノチャンネル構造体の薄膜についてのX線回折の結果を例示した図である。

【図2】

ナノチャンネル構造体薄膜を模式的に示した図である。

【図3】

実施例におけるTEOS含有率と膜厚との関係を例示した図である。

【図 4】

ピレンの分子構造を示した図である。

【図 5】

薄膜に捕集されたピレンの蛍光スペクトルをピレン濃度との関係において例示した図である。

【図 6】

薄膜蛍光強度のピレン濃度依存性を例示した図である。

【図 7】

ナノチャンネル内に捕集されたピレンとクロロホルム中ピレンの発光スペクトルを例示した図である。

【図 8】

8-キノリノール-5-2スルホン酸 (Qs) の分子構造を示した図である。

【図 9】

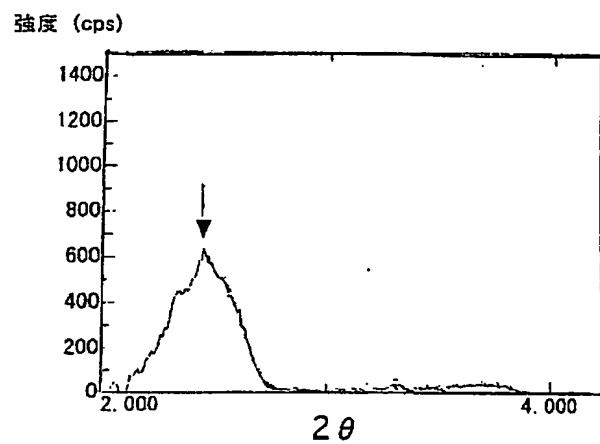
濃度の異なる水溶液からナノチャンネル内に捕集された Qs の蛍光スペクトルを例示した図である。

【図 10】

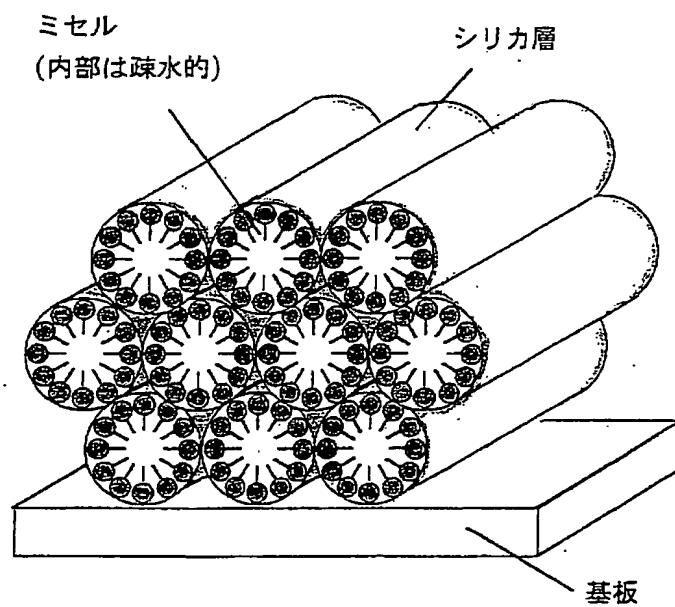
薄膜蛍光強度の Qs 濃度依存性を例示した図である。

【書類名】 図面

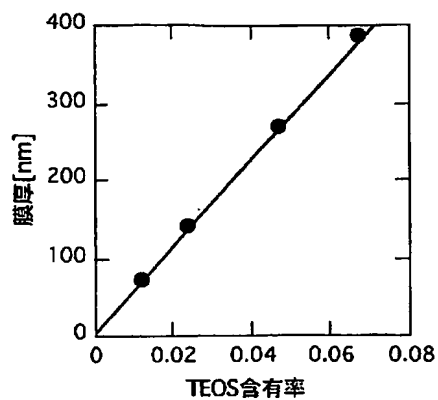
【図 1】



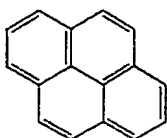
【図 2】



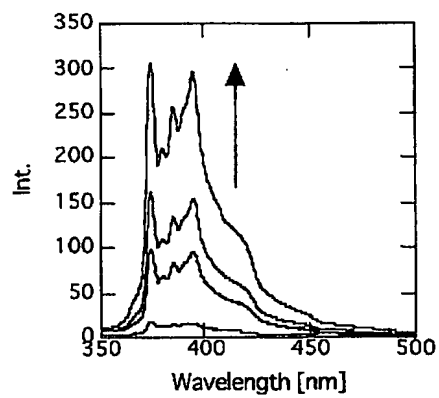
【図 3】



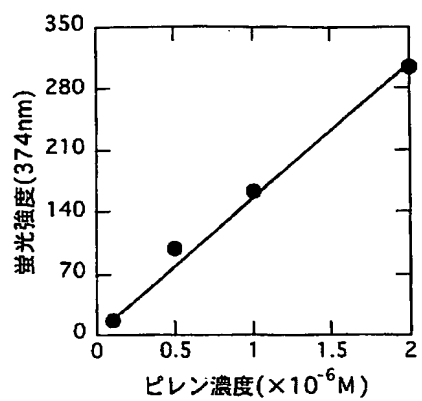
【図 4】



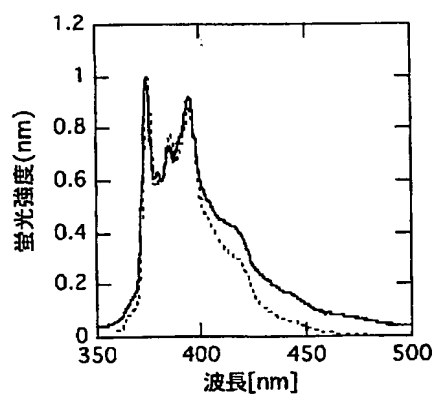
【図 5】



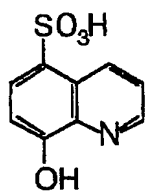
【図6】



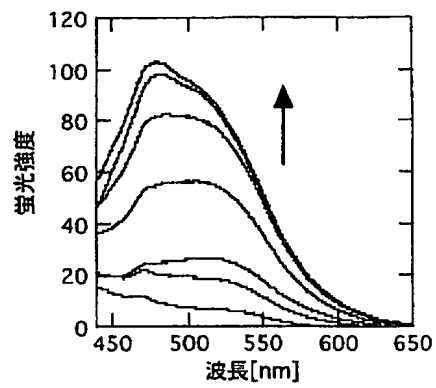
【図7】



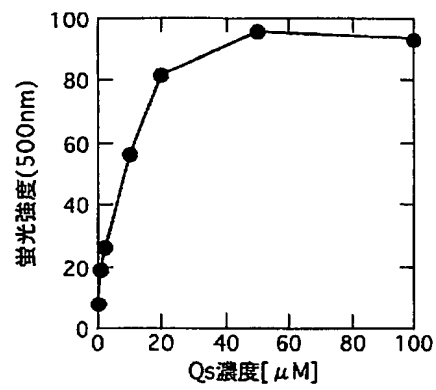
【図8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作成過程に用いられていた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、機能性材料としての展開を可能にする新しい技術的手段を提供する。

【解決手段】 酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル構造体において、機能性分子がナノチャンネル内に含有されているものとする。

【選択図】 図 2

特願 2002-260500

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592068200]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1992年 2月27日

新規登録

東京都八王子市堀之内1432-1

学校法人東京薬科大学

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.